

⑫ 特許公報 (B2)

平3-45447

⑬ Int. Cl.⁵
G 11 B 5/70識別記号
厅内整理番号
7177-5D

⑭ 公告 平成3年(1991)7月11日

発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体

審判 昭63-2395 ⑯ 特願 昭54-152914 ⑰ 公開 昭56-77931

⑯ 出願 昭54(1979)11月28日 ⑰ 昭56(1981)6月26日

⑮ 発明者 德岡 保導 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 東京電気化学工業株式会社内

⑯ 出願人 テイーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑮ 代理人 弁理士 倉内 基弘

審判の合議体 審判長 押田 承三 審判官 矢崎 賀子 審判官 渡部 利行

1

2

⑮ 特許請求の範囲

1 メスパウワースペクトルで金属鉄と確認される保磁力が1000Oe以上の強磁性針状金属鉄粒子を用いた磁気記録テープであつて、テープの残留磁束密度が2000G以上、テープの保磁力1185Oe以上であり、テープの幅方向の角型比に対する長手方向の角型比を配向度としたとき、長手方向の角型比が0.749~0.862であり、且つ

配向度 $\geq 4.90 \times$ 長手方向の角型比-1.87を満足する磁気記録テープ。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、金属鉄系の磁性粒子を用いた磁気記録媒体において特にすぐれた配向性を有する磁気記録テープに関するものである。

(従来技術)

一般的に記録用の磁性粉末の特性で重要なとされている中に磁性粒子の保磁力や塗料化した時の粒子の分散性あるいは、テープ中での粒子の配向性があるがこれらは最終的な記録テープの特性を大きく左右する因子であることは周知の通りである。粒子のこれらの特性に直接関与するのは、粒子の形状であつて例えば通常の記録材料のように、形状異方性によって保磁力を得ている場合、粒子の針状性が向上すればその保磁力は増大し、枝分れやわん曲が少なくなればなる程分散性も向

上して、テープ化時の配向処理に際しての立体障害的な要素もなくなるため配向性が向上し、テープの記録特性が向上するのである。従つて記録用磁性粉末を製造する場合は、針状性の良い、枝分れの少ない磁性粒子とすることが重要である。

金属磁性粒子の場合、この目的のために、針状形の粒子として成長しやすい含水酸化第二鉄(主として α -FeOOH(ゲータイト))をまず作成し、これを気相中で水素等で還元して針状の磁性金属

粒子とする方法が、主として採用されている。この方法では、得られる粒子は出発物ゲータイトの形を受け、継いだ形骸粒子となるので、まず出発物ゲータイト粒子の形状の制御が必要となるが、さらに気相中での還元過程で脱水と原子の移動が

起るので、粒子の変形や、粒子同志の融着を生じやすいという欠点があつて、これが後述するように、テープに配向した時の配向性に限界を生ずる原因となつていた。

(発明の課題)

20 本発明は、この欠点をなくし、従来のものとは異なる配向性の高い優れたテープを提供することにある。

(課題を解決するための技術手段)

磁気テープの配向性とは、針状粒子のテープ長手方向への配向性であるが、針状の鉄を主体とした金属磁性粒子の場合、磁気的な異方性は理想的

には粒子の針状方向にあるので、テープ中の粒子の配向性が増す程、テープ長手方向の残留磁束密度は、飽和磁束密度に近ずき、又テープ巾方向の残留磁束密度は0に近づく。そこで、残留磁束密度(B_r)の飽和磁束密度(B_m)に対する比、即ち角形比(B_r/B_m)をテープの長手方向と巾方向について夫々測定すれば、長手方向の角形比(B_r/B_m)//は配向性が増加する程1に近づき、一方巾方向の角形比(B_r/B_m)上に対する長手方向の角形比(B_r/B_m)//の比即ち(B_r/B_m)//(Br/Bm)上(これを以後配向度と呼ぶ)は、理論上無限に大きくなることになる。長手方向の角形比(B_r/B_m)//(以後単に角形比と呼ぶ)の値から長手方向の配向性が又配向度から例えば針状粒子の枝分れ等によるテープ巾方向への磁化成分の増加を検出できるが第1図に示すように、配向度と角形比は、大体一定の関係にある事が実験的に確認された。第1図は、公知例にもとづく金属磁性粒子を一定のテープ化条件でテープ化した時の特性及び市販のテープ((商品名)3Mメタフアイン、ソニーメタリック、フジスーパーレンジ・マクセルMX、Basf Metal IX)の特性を、プロットしたものである。

図からわかるように、配向度と角形比の関係はほぼ直線関係にあり、これら金属磁性粒子を用いた磁気テープ(メタルテープ)の配向度は

$$[\text{配向度}] = 4.90 \times [\text{角形比}] - 2.07 \quad (\text{相関係数 } R = 0.949)$$

(相関係数R=0.949)で近似される関係にある。

一般的に、磁気テープの配向性は、粒子の形状以外に、後処理条件、例えば分散のさせ方や塗料化条件、配向磁界等によって変化するので、テープの角形比及び配向度は同じ粒子を用いても、いろいろと変化するものである。従つて角形比あるいは配向度の値を、夫々単独で指定しても、そのテープの固有性は規定できない。しかしながら、これらの2つの値を組み合せると、第1図に示すように従来のメタルテープではある角形比に対して対応する配向度が大体決つてしまうことがわかる。これから、これらのテープ、あるいはこれに使用した磁性粉に、共通の要素がある事が推定されるのである。この共通の要素として考えられるのは、粒子の針状性からのくずれ、枝分れ、わん曲あるいは粒子同志の融着等で、これらは磁気的に一軸性であるべき粒子を多軸化する要素となり

粒子が破壊されない限りどのような分散、塗料化条件でも変化せずに残り第1図のような関係を与えるものと考えられる。この多軸化した成分は粒子の長手方向への配向に対して常に、一定の比率で、巾方向の磁化成分を増加させる原因となると考えられ、このため塗料化条件の変化によって生ずる変化の仕方は、角形比と配向度でほぼ同じとなり第1図のような一定の関係を示すと考えられるのである。従つて、粒子における上述のような多軸性は、粉体の一種の固有の性質と見なすことが可能で、この事は又テープの角形比を増加させるために、後処理条件としてのテープ化条件をどのように変えても到達する配向度に限界があることを意味しているとも言える。第1図に示した公知例にもとづく磁気テープあるいは現在市販の磁気テープに対して図の直線⑧が上述のような意味での配向度の限界線である。

本発明は針状の含水酸化鉄または針状の酸化鉄を出発物としてそのアルカリ性の水性スラリーを作り、このスラリーに水可溶のケイ酸塩を混合し、オートクレーブ等の密封容器において適当な温度及び圧力下に水熱処理を行い、次で水洗、分離、乾燥して SiO_2 含有酸化鉄とし、これを常法に従つて還元することによりすぐれた針状金属鉄を得るものである。この方法の特徴は SiO_2 含有酸化鉄を製造するための含水酸化鉄またはこれを脱水した酸化鉄出発物を密封容器中において高められた圧力と温度下にケイ素含浸を行わせることにあり、これにより従来の単なるケイ素含浸による SiO_2 含有酸化物を還元して得た金属鉄よりも針状性において格段にすぐれた磁気記録用材料を得ることができる。この場合に、出発物酸化鉄または含水酸化鉄のスラリーのpHは8~14とし、ケイ酸塩は鉄に対する SiO_2 のモル比で表わし0.1~10%とし、水熱処理の温度は100~250°Cとすることが望ましい。

後で実施例について詳しく検討するが、この針状金属鉄から製造した本発明の磁気記録媒体の特性は、磁性粉の針状性がすぐれているために配向性において先きに検討した従来の磁気記録媒体の水準を本質的に超えるものであることが分つた。このような針状性の向上の原因としては、
(i) 高温高圧下の水熱反応により出発物粒子に枝分かれ微小成分が存在してもこれらが選択的に

溶解し、鉄が核に再析出する形で、針状性のすぐれた粒子になる、
 (ii) 再析出の過程でSiが同時に取り込まれる、
 (iii) 高温高圧下における反応のため再生長層の結晶性がすぐれている、
 (iv) 還元処理過程において粒子同士の変形融着が抑制される。
 などが考えられる。

第2図は、本発明による磁気テープの特性を、第1図と同様にプロットし、同時に第1図と比較したもので、図から同じ角形比でも配向度が著しく改善されており、後述の測定結果及び表3に示すように少なくとも0.2以上は配向度が高くなっている事がわかる（即ち $[配向度] \geq 4.90 \times [角形比] - 1.87$ ）。このように同一の角形比にもかかわらず、配向度が大きくなるのは、前述のように、粒子に針状からのくずれや、枝分れ、わん曲あるいは、粒子同志の融着等がないためで本発明による磁気テープが従来例に対して粒子の磁気的な一軸性という点で本質的に変化している事を示している。図中の直線○は、本発明による磁気テープの配向度の最低線を示し、本発明の配向度は、この線よりすべて上側に、即ち $[配向度] \geq 4.90 \times [角形比] - 1.87$ で表わされる。

これに対し第1図の公知例にもとづく磁気テープあるいは、市販のテープはこの線よりすべて下側である事は明らかである。

次に本発明と従来技術の差を具体的に説明する。

まず出発物となる αFeOOH の製法であるが従来、第一鉄塩の水酸化物の沈殿をアルカリ性、中性あるいは酸性の水溶液中で酸化して作成する方法や、第二鉄塩の水酸化物沈殿をアルカリ性溶液中でオートクレーブにより加圧水熱処理する方法が知られ、特に前者は、工業的な製法として広く採用されている。これらの粒子を気相中で加熱しながら脱水、還元する事により金属磁性鉄粒子が得られるがこの過程は、ゲータイト粒子中に鉄の微結晶が生成し、成長する過程であり、鉄粒子の成長が激しいと出発物ゲータイト粒子からの変形や粒子同志の融着が生じて配向性に悪影響を及ぼすことになる。このため粒子の変形、融着を防止するための技術として、Si, B, Tiその他の第二あるいは第三元素を出発物粒子に添加あるいは

吸着させる方法が数多く提案されている。これらの代表例として、特公昭52-19541、特公昭53-30114、特開昭48-82395、特開昭52-72354、特開昭52-121799、特開昭52-134858、特開昭53-5 10100を選び夫々の実施例により粒子を作成し、テープ化した結果を、本発明の比較例の1部とした。さらに現在市販されているテープも比較例の対照とした。これらによつて従来技術のすべてが代表されると考えて良い。本発明と従来技術の差は、第一に従来に比べ針状性が著しく改善されたゲータイトを出発物としている事、第二はこのゲータイトが二重構造を有し外層がSiを均一に含むゲータイト層となりこれが粒子の変形防止に著しく貢献している事、第三はこのようなゲータイトを作成するために、ゲータイトの加圧水熱処理を行なつてゐる事で、これらにより従来粒子変形融着防止処理では達成できない高配向テープの作成に成功したのである。

（実施例 1）

20 3モルの FeCl_3 を含む溶液1ℓ中に12.2モルの NaOH を含む水溶液4.5ℓを毎分50ccの割合で滴下し、得られた水酸化第二鉄沈殿をそのまま24時間室温で放置熟成させた。24時間後、スラリーを母液とともにオートクレーブに入れ、200℃で25時間加圧加熱状態で、水熱反応させた。生成したスラリーをスラリーIとする。

（実施例 2）

実施例1で得られたスラリーI中に SiO_2 換算で20%のケイ酸ソーダ溶液を5.4g添加し、よく30 握拌した後、そのまま母液と共にオートクレーブに入れ200℃で1時間加热水熱処理しその後洗浄、汙過、乾燥、粉碎した。これを電気炉で水素気流中450℃で5時間還元して磁性粉とした。得られた磁性粉5部に対し、ウレタン系の樹脂1部の割合で磁性塗料を作成しポリエステルフィルム上に 2μ ~ 5μ の厚さで磁界中で粒子を配向させながらコーティングしカレンダー処理して磁気テープとした。得られた試料テープをE-2とする。

（実施例 3）

40 実施例2で20%ケイ酸ソーダ水溶液を13.5g添加した。これ以外はすべて実施例2と同様に行ない得られた試料テープをE-3とした。

（実施例 4）

実施例1で得られたスラリーIに KClO_3 を340

9溶解させた29モルのNaOHを含む水溶液8.6ℓを添加後、よく攪拌しながら2.7モルのFeSO₄を含む水溶液2.7ℓを加え強力に攪拌後、前述の20%ケイ酸ソーダ溶液9gを添加してそのまま母液と共にオートクレープで200℃で3時間加圧水熱処理した。次いで、実施例2と同様にしてテープ化した。この試料テープをE-4とする。

(実施例 5)

実施例4で添加するFeSO₄量を1モルとし、20%ケイ酸ソーダ溶液を3gとした以外はすべて同じとした。得られた試料テープをE-5とする。

(実施例 6)

3モルのFeSO₄を含む水溶液10ℓを1NのNaOH水溶液10ℓを入れた反応容器に入れ、5ℓ/minの量で空気をバーピングさせながら50℃に加熱し、酸化反応を20時間行なつて針状のゲータイト粒子を作成した。得られたゲータイトを含むスラリーをスラリーIIとする。

スラリーII中に20%のケイ酸ソーダ水溶液15gを添加し、よく攪拌した後、そのまま母液とともにオートクレープに入れ、160℃で3時間加圧水熱処理した。その後実施例1と同様にしてテープ化した。得られた試料テープをE-6とする。

(比較例 1)

実施例1で得られたスラリーI中に20%のケイ酸ソーダ水溶液5.4gを添加しよく攪拌後、洗浄、沪過、乾燥し粉碎後水素気流中で400℃5時間還元して磁性粉とした。これを実施例と同様にテープ化した。これをC-1とする。

(比較例 2)

比較例1で20%ケイ酸ソーダ溶液を13.5g添加した以外は、すべて同様にした。これをC-2とする。

(比較例 3)

実施例6に示したスラリーII中に、20%ケイ酸ソーダ水溶液6gを添加しよく攪拌した後、洗浄、沪過、乾燥した。これを比較例1と同様にしてテープ化した。これをC-3とする。

(比較例 4)

比較例3で、20%ケイ酸ソーダ水溶液を15g添加してよく攪拌した。その他は比較例1と同様にしてテープ化したものC-4とする。

(比較例 5~11)

公知特許例に従つて、磁性粉を得て、実施例1

の方法でテープ化した。サンプル番号と、実施特許例の関係を表-1に示す。

(表 - 1)

サンプル番号	特 許 例
C-5	特公昭52-19541(例1)
C-6	特公昭53-30114(例7)
C-7	特開昭48-82395(実施例1)
C-8	特開昭52-72354(実施例2)
C-9	特開昭52-121799(実施例41)
C-10	特開昭52-134858(実施例1)
C-11	特開昭53-10100(実施例1)

15 (比較例 12~17)

各社の市販メタルカセットテープを比較例として測定した。サンプル番号との関係を表-2に示す。

(表 - 2)

サンプル番号	商 品 名
C-12	Metallic(ソニー)
C-13	Super range(フジフィルム)
C-14	MX(日立マクセル)
C-15	MX(日立マクセル)
C-16	Metafine(3M)
C-17	Metal IX(Basf)

各サンプルの測定

30 i 磁気特性の測定方法

E-1~E-6及びC-1~C-11の試料テープは、巾6mm、長さ5cmに切断(配向方向が5cm)し、長さ方向に3回折りたたんで約6mm四方の大きさにしたものを、磁気測定用の試料とした。又C-12~17は、長さ9cmに切断し4回折りたたんで試料とした。測定器は、東英工業製振動試料型磁力計(VSM-3型)を使用し、印加磁界50000eで、室温で測定した。

ii 測定結果

測定結果を表-3にまとめて示す。既に述べたように、角形比はテープの長手方向の残留磁束密度Brと最大磁束密度Bmの比(Br/Bm)又配向度は(Br/Bm)/(Br/Bm)より計算したものの(表-3で配向度(obs))である。比較例に

おける両者の関係を第1図にプロットした。両者の関係は最小自乗法で近似でき

$$[\text{配向度}] = 4.90 \times [\text{角形比}] - 2.07 \quad \dots \text{①}$$

(相関係数 R = 0.949)

で示される関係にある。(第1、2図の直線A) 表-3の角形比より上の①式を用いて計算される配向度を配向度(Cal)で示し、配向度(obs)との差を△配向度で示した。△配向度が、実施例ではすべて0.2以上である事が明らかである。第2図には、実施例の配向度と角形比の関係を合せて示してある。従つて、第2図に示した実施例の*

(表 一 3)

	サンプル番号	磁性粒子	磁 気 テ ー ブ						
			Hc(Oe)	Hc(Oe)	Bm(G)	(Br/Bm) _{//}	(Br/Bm) _⊥	配向度(obs)	配向度(Cal)
実施例	E-2	1320	1300	2930	0.811	0.342	2.37	1.90	0.47
	E-3	1350	1288	2500	0.843	0.351	2.40	2.06	0.34
	E-4	1590	1500	3300	0.862	0.346	2.49	2.15	0.34
	E-5	1230	1185	2610	0.749	0.353	2.12	1.60	0.52
	E-6	1570	1480	3020	0.801	0.362	2.21	1.85	0.36
比較例	C-1	1385	1279	3010	0.822	0.437	1.88	1.96	-0.08
	C-2	1402	1235	2730	0.813	0.415	1.96	1.91	0.05
	C-3	1288	1164	3030	0.826	0.401	2.06	1.98	0.08
	C-4	1584	1430	2800	0.832	0.424	1.96	2.01	-0.05
	C-5	1212	1050	2920	0.810	0.435	1.86	1.90	-0.04
	C-6	1480	1310	3410	0.834	0.409	2.04	2.02	0.02
	C-7	1349	1125	3420	0.718	0.513	1.40	1.45	-0.05
	C-8	1250	1018	3660	0.771	0.451	1.71	1.71	0.00
	C-9	1484	1298	3170	0.746	0.481	1.55	1.59	-0.04
	C-10	1120	1000	3010	0.788	0.461	1.71	1.79	-0.08
	C-11	1415	1260	3540	0.763	0.451	1.69	1.67	0.02
	C-12	-	1149	3300	0.789	0.407	1.94	1.80	0.14
	C-13	-	1102	2890	0.778	0.450	1.73	1.74	-0.01
	C-14	-	1153	2756	0.777	0.474	1.64	1.74	-0.10
	C-15	-	1158	2970	0.834	0.395	2.11	2.02	0.09
	C-16	-	1021	2980	0.697	0.481	1.45	1.35	0.10
	C-17	-	1079	2490	0.723	0.489	1.48	1.47	0.01

iv 磁気テープの電磁特性の測定

配向効果とテープ特性の関係を調べるためVHS型の直径62mmの回転ドラムを用いてテープのビデオ特性を測定した。

*磁気テープの配向度は次の式

$$[\text{配向度}] \geq 4.90 \times [\text{角形比}] - 1.87$$

で示される関係にあることが分る(第2図、直線C)。

v メスバウアー効果による測定

各サンプルテープのメスバウワー共鳴吸収スペクトルを測定した。すべてのスペクトルは第3図のE-3に代表される6本の吸収線を持ち、標準の金属鉄薄膜のスペクトルと全く一致し、金属鉄で構成されていることが確認された。

測定サンプル、結果は表-4に示す通りである。用いたヘッドはセンダスト製でギャップ0.3μm、トラック巾20μmであった。

入力信号としては、f₁=5.4MHz(Y信号)及

$f_i = 629\text{kHz}$ (C信号) を重複させ、VHS規格で記録した。Y信号、C信号の再生出力を、Y-out、C-outとして示したのが表-4である。

これらの再生出力を、媒体の保磁力依存性として第4図、第5図に示す。図からわかるように、実施例では同じ保磁力に対し特性が良くなっている。Y-outの場合は、媒体中で粒子が束状にそろうことによる均一性の増大が特性改善の原因と*

(表 - 4)

	E-2	C-6	E-3	C-9	E-5	C-3	E-6	C-4	E-4
Hc (Oe)	1300	1310	1288	1298	1185	1164	1480	1430	1500
BrU (G)	2376	2844	2108	2365	1955	2503	2419	2330	2845
Yout (dB)	0	-1	-0.9	-1.1	-1.2	-1.5	+0.6	-0.9	+1.4
(Cout/Br) (dB)	0	-1	+0.2	-1.5	+1.2	+0.75	-1.5	-1.75	-1.4

(実施例 7)

次ぎに、保磁力、残留束密度、長手方向の角型比及び表面状態が同等な場合でも、配向度の違いにより電磁変換特性が大きく左右されることを本例で示す。

3種の針状鉄粉末を使用して表-5に示すようにほぼ同等の保磁力、残留磁束密度、表面粗度及び長手方向の角型比を有するが、配向度の違う8ミリテープを製造し、8ミリバンドビデオレコードで記録再生した結果を同表に示す。

明らかに配向度の最も大きい試料Bが最も優れた出力、Y-S/N、及びC/Nを有する。なお表中で計算値とは先に述べた実験式を用いて導いた値をいう。

(表 - 5)

試 料	A	B	C
保磁力 (Oe)	1584	1550	1534
残留磁束密度G	2360	2230	2530
(Br/Bm) //	0.849	0.850	0.850

*と思われる。一方、C-outは、入力レベルが低いため保磁力が小さくBrの大きい方が一般に特性は向上する。

従つて、第5図に示すようにBr当りの出力は保磁力の低い方で増加するが、この場合も実施例の方が改善されていることがわかる。

配向度の改善がBrとしての効果を効率的に高めた結果と思われる。

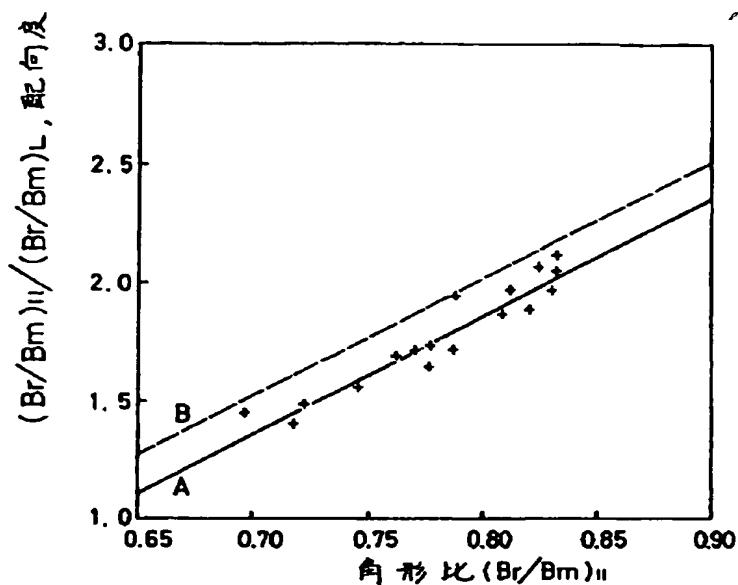
(4)

試 料	A	B	C
配向度	実測値	2.11	2.44
	計算値	2.290	2.295
Y-S/N (dB)	-0.2	+0.6	0
RF出力 (dB)	-0.1	+0.5	0
C/N (dB)	-0.2	+0.8	0
表面粗さRa (μm)	0.0058	0.0060	0.0057

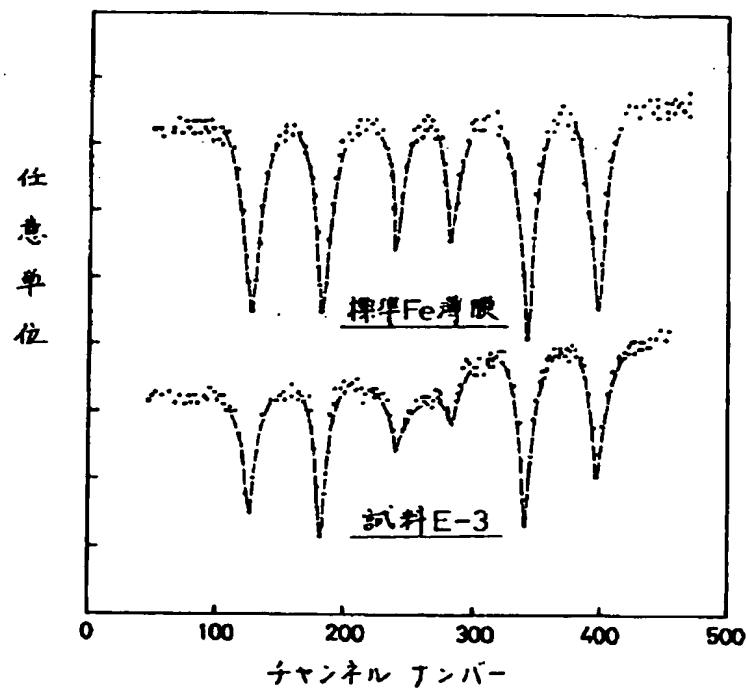
図面の簡単な説明

第1図は従来の磁気テープにおける角形比と配向度の関係を示すグラフ、第2図は第1図に示した関係と本発明による磁気テープにおける同様な関係を同時に示したグラフ、第3図は本発明の磁性粉のグラフ、第4図は磁気テープの保磁力とY出力との関係を示すグラフ、及び第5図は磁気テープ保磁力とC出力の関係を示すグラフである。

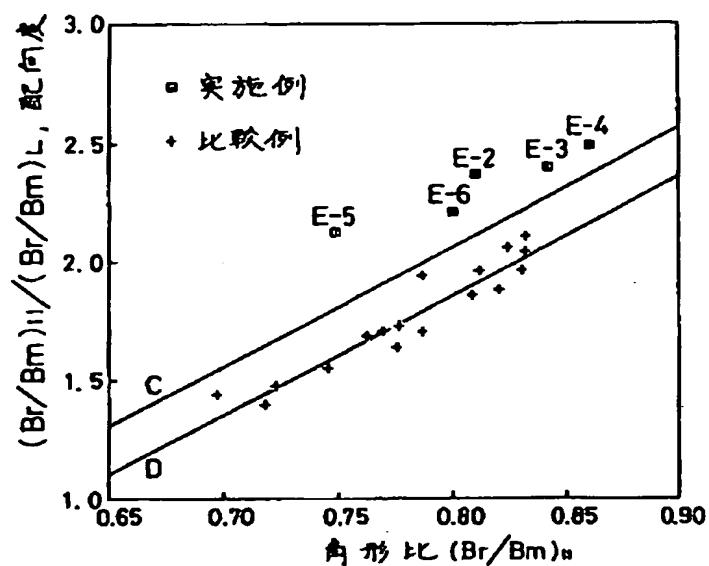
第1図



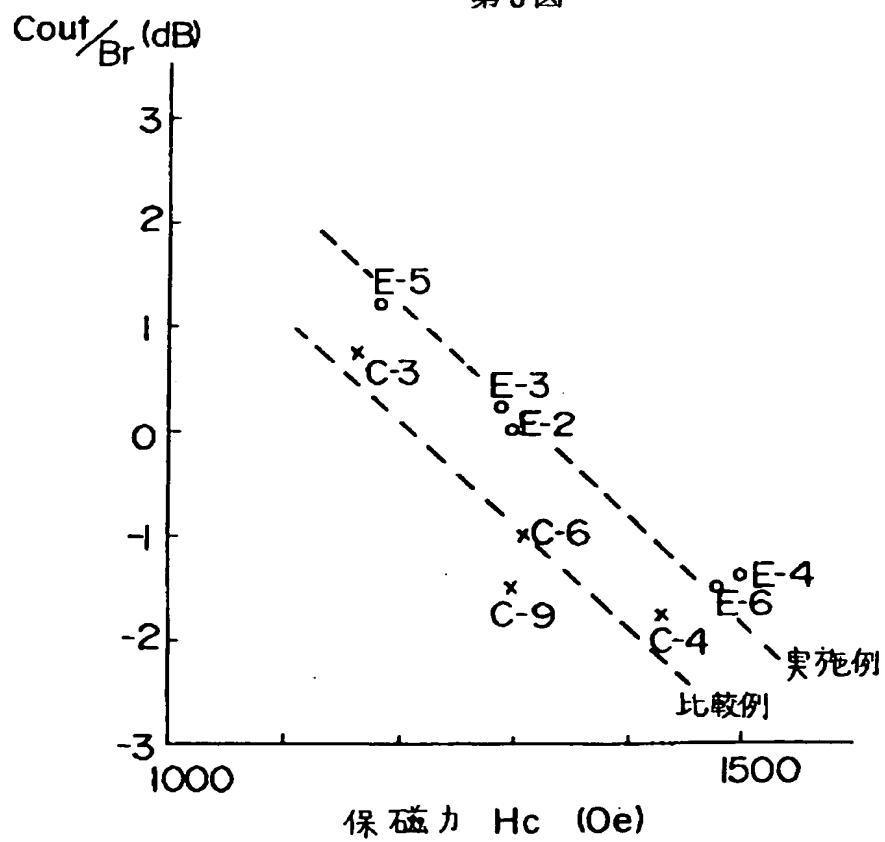
第3図



第2図



第5図



第4図

